

# DISCOLORABLE VAPOR-DEPOSITED PRINTED MATTER AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000267551 (A)

Publication date: 2000-09-29

Inventor(s): TAJIMA SHINJI +

Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD +

Classification:

- international: B41M3/14; B42D15/10; B44F1/12; G03H1/18; B41M3/14; B42D15/10; B44F1/00; G03H1/18; (IPC1-7): B41M3/14; B42D15/10; B44F1/12; G03H1/18

- European:

Application number: JP19990068008 19990315

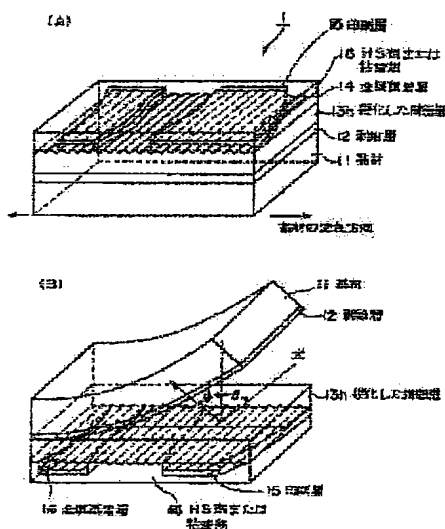
Priority number(s): JP19990068008 19990315

Also published as:

JP4390898 (B2)

## Abstract of JP 2000267551 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a discolorable vapor-deposited printed matter whose color changes. **SOLUTION:** The discolorable vapor-deposited printed matter is a discolorable vapor-deposited medium whose color changes in accordance with a viewing angle in observation and has a cured radiation-curable resin composition, a metallic vapor-deposited layer 14 and a printed layer 15 successively disposed on a substrate 11. The metallic vapor-deposited layer is disposed in synchronism with the printed layer and has a fine rugged shape formed owing to the difference in elongation between the layer and the substrate in the heating of the radiation curable resin composition. An adhesive or an HS agent may be applied on the printed layer and a hologram pattern or a diffraction grating pattern may be formed in such a way that it is superposed on the rugged shape. Such the discolorable vapor-deposited printed matter may be produced as follows; the top of the substrate is coated with a radiation-curable resin composition, the resin composition is irradiated with electromagnetic radiation until it is half-cured, the metallic vapor-deposited layer is disposed, a fine rugged shape formed by heating is fixed on the vapor-deposited layer and a printed layer is disposed and subjected to alkali treatment.



Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

Ref. 2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-267551

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

G03H 1/18

B41M 3/14

B42D 15/10

B44F 1/12

(21)Application number : 11-068008

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

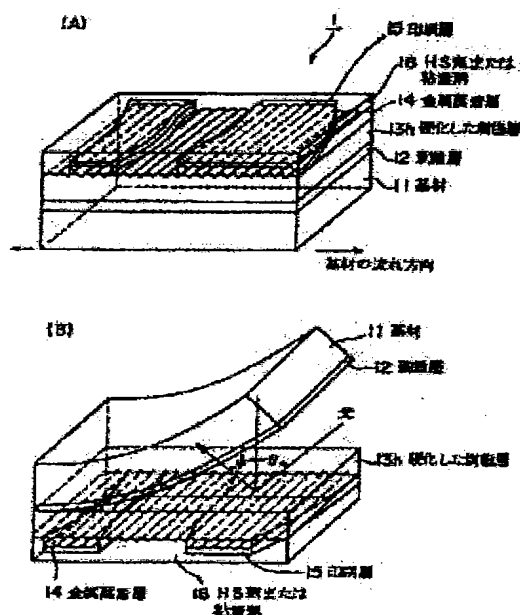
(72)Inventor : TAJIMA SHINJI

## (54) DISCOLORABLE VAPOR-DEPOSITED PRINTED MATTER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a discolorable vapor-deposited printed matter whose color changes.

**SOLUTION:** The discolorable vapor-deposited printed matter is a discolorable vapor-deposited medium whose color changes in accordance with a viewing angle in observation and has a cured radiation-curable resin composition, a metallic vapor-deposited layer 14 and a printed layer 15 successively disposed on a substrate 11. The metallic vapor-deposited layer is disposed in synchronism with the printed layer and has a fine rugged shape formed owing to the difference in elongation between the layer and the substrate in the heating of the radiation curable resin composition. An adhesive or an HS agent may be applied on the printed layer and a hologram pattern or a diffraction grating pattern may be formed in such a way that it is superposed on the rugged shape. Such the discolorable vapor-deposited printed matter may be produced as follows; the top of the substrate is coated with a radiation-curable resin composition, the resin composition is irradiated with electromagnetic radiation until it is half-cured, the metallic vapor-deposited layer is disposed, a fine rugged shape formed by heating is fixed on the vapor-deposited layer and a printed layer is disposed and subjected to alkali treatment.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-267551

(P2000-267551A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 H 1/18		G 0 3 H 1/18	2 C 0 0 5
B 4 1 M 3/14		B 4 1 M 3/14	2 H 1 1 3
B 4 2 D 15/10	5 0 1	B 4 2 D 15/10	5 0 1 G 2 K 0 0 8
			5 0 1 P
B 4 4 F 1/12		B 4 4 F 1/12	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-68008

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 田島 真治

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

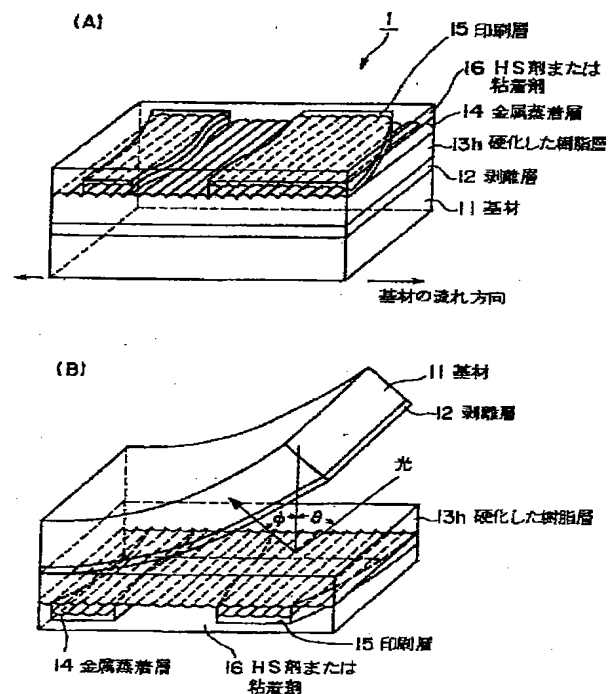
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変色性蒸着印刷物とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色彩が変化する変色性蒸着印刷物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の変色性蒸着印刷物は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着媒体であって、基材11上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層14と、印刷層15と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつ放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状が形成されていることを特徴とする。印刷層上には粘着剤またはHS剤を設けても良く、凹凸形状に重畳してホログラムパターンまたは回折格子パターンを形成しても良い。このような変色性蒸着印刷物は、基材上に放射線硬化型の樹脂組成物を塗工した後、当該樹脂組成物を半硬化状態になるよう電磁放射線を照射してから金属蒸着層を設け、当該層を加熱処理して生じる微細凹凸形状を蒸着層に定着し、さらに印刷層を設けアルカリ処理することにより製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつ放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状が形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物。

【請求項 2】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつホログラムパターンと放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状とが、重畳して形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物。

【請求項 3】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつ回折格子パターンと放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状とが、重畳して形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物。

【請求項 4】 放射線硬化型樹脂組成物が、不飽和エチレン系モノマー 10～100 重量部に対し、不飽和エチレン系オリゴマーを 100 重量部配合してなるものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 5】 基材と硬化した放射線硬化型樹脂組成物との間に剥離層を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 6】 印刷層上に粘着剤層がさらに設けられていることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 7】 印刷層上にヒートシール剤層がさらに設けられていることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 8】 金属蒸着層の金属が単一の金属組成からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 9】 金属蒸着層の金属が合金からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 10】 金属蒸着層の金属化合物からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 11】 金属蒸着層が透明反射蒸着層であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 12】 変色性蒸着印刷物がサーマルヘッドによる熱転写可能にリボン状に細断されされていることを特徴とする請求項 7 記載の変色性蒸着印刷物。

【請求項 13】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、

①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、

②当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、

③半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成する工程、

④基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、

⑤金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジストとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、

を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項 14】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、

①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、

②放射線硬化型樹脂組成物の表面にホログラムパターンを転写する工程、

③当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、

④半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成する工程、

⑤基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、

⑥金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジストとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、

を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項 15】 観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、

①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、

②放射線硬化型樹脂組成物の表面に回折格子パターンを転写する工程、

③当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、

④半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成する工程、

⑤基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、

⑥金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジ

トとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項16】 放射線硬化型樹脂組成物が、不飽和エチレン系モノマー10～100重量部に対し、不飽和エチレン系オリゴマーを100重量部配合してなるものであることを特徴とする請求項13から請求項15記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項17】 基材と硬化した放射線硬化型の樹脂組成物との間に剥離層を設けることを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項18】 金属蒸着層の金属が単一の金属組成からなることを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項19】 金属蒸着層の金属が合金からなることを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項20】 金属蒸着層の金属化合物からなることを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項21】 金属蒸着層が透明反射蒸着であることを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【請求項22】 加熱処理を100℃、20秒以上の条件で行うことを特徴とする請求項13から請求項16記載の変色性蒸着印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、観察する視角度により色彩が変化し偽造防止や装飾目的に利用できる変色性蒸着印刷物とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホログラムや回折格子によって反射光を分光しレインボー調の色彩を持たせた媒体や印刷物が偽造防止や装飾印刷技術として使用されている。また、液晶表示装置に使われる偏光フィルムや鱗片状のパール顔料を使用した角度によって色彩が変化する媒体や印刷インキが同様の目的で使用されている。しかし、ホログラムや回折格子を作製する場合は、それらを干渉露光したレジスト塗工板に撮影した画像をエッチングして凹凸を作製し回折柄とするか、切削加工装置を用いて彫り込んだ型版を作製するか、電子線描画装置によって凹凸を描画した型版を作製して、回折柄を作るなど画像の作製に手間がかかると共に、媒体化にはこの版を媒体に複製する必要があった。このような回折格子あるいはホログラム層を有するシートの製造方法の一例として特開平4-104188号公報に記載する技術があるが、シートの片面にはやはり回折格子あるいはホログラム層を複製して形成する必要がありコスト高となるものである。

【0003】 一方、パール印刷の場合は印刷柄は自由であるものの、印刷インキの厚盛りが必要であり、コスト

が高くなるとともに印刷基材や用途を制限することになっていた。液晶用偏光フィルムを用いた場合は、価格が高いとともにパターンを形成し難く、適用できる媒体種が少ないという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明では、上記の問題点を解決するため、ホログラム、回折格子と同様の角度変色効果を得るとともに、その媒体作製過程から手間のかかる製版・複製の工程を削除することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の第1は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつ放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状が形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物、にある。かかる変色性蒸着印刷物であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用できる。

【0006】 上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の第2は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつホログラムパターンと放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状とが、重畳して形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物、にある。かかる変色性蒸着印刷物であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用できる。

【0007】 上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の第3は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物であって、基材上に、硬化した放射線硬化型樹脂組成物と、金属蒸着層と、印刷層と、が順次設けられており、当該金属蒸着層は印刷層と同調して設けられ、かつ回折格子パターンと放射線硬化型樹脂組成物が加熱された際の基材との伸びの差に基づく微細な凹凸形状とが、重畳して形成されていることを特徴とする変色性蒸着印刷物、にある。かかる変色性蒸着印刷物であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用できる。

【0008】 上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の製造方法の第1は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、②当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、③半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成す

る工程、④基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、⑤金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジストとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法、にある。かかる変色性蒸着印刷物の製造方法であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用可能な蒸着印刷物を容易に製造できる。

【0009】上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の製造方法の第2は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、②放射線硬化型樹脂組成物の表面にホログラムパターンを転写する工程、③当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、④半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成する工程、⑤基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、⑥金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジストとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法、にある。かかる変色性蒸着印刷物の製造方法であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用可能な蒸着印刷物を容易に製造できる。

【0010】上記課題を解決するための、変色性蒸着印刷物の製造方法の第3は、観察する視角度により色彩が変化する変色性蒸着印刷物の製造方法であって、①伸縮の少ない基材上に放射線硬化型樹脂組成物を塗工する工程、②放射線硬化型樹脂組成物の表面に回折格子パターンを転写する工程、③当該塗工された樹脂組成物が完全に硬化しない程度に放射線を照射して半硬化状態の樹脂層に変化させる工程、④半硬化状態の樹脂層表面に金属蒸着層を形成する工程、⑤基材および半硬化状態の樹脂層の全体を加熱処理することにより、樹脂層を完全に硬化させるとともに樹脂層および金属蒸着層に微細な凹凸形状を形成する工程、⑥金属蒸着層上に印刷層を設けて、当該印刷層をレジストとして金属蒸着層のエッチングを行う工程、を含むことを特徴とする変色性蒸着印刷物の製造方法、にある。かかる変色性蒸着印刷物の製造方法であるため、偽造防止や装飾目的等の各種用途に利用可能な蒸着印刷物を容易に製造できる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、放射線硬化型樹脂を低架橋密度状態に架橋させた場合に、その半硬化状態の組成物では耐熱性が十分でなく、高熱を印加した場合に当該半硬化状態の層が熱で伸びて基材との伸びの差に基づく微細凹凸形状が発生する現象を利用したものである。

すなわち、基材および樹脂層のその後の熱過程において

凹凸が生じると樹脂層はそのまま熱硬化するかもしれないが、不飽和結合が飽和して失われるので、元の平面状態には戻らずに定着する。この際、樹脂層表面に金属蒸着膜が形成されている場合は金属蒸着粒子の並び方にも凹凸形状が樹脂に追従して形成残存するので微細凹凸形状紋が発生して定着する。このような微細凹凸形状紋は1~2μmピッチ程度の規則的な筋状の形状を呈するので、ホログラムパターンや回折格子パターンと同様に視角度により色彩が変化する特性を呈する。さらに、金属蒸着層上に印刷を施して当該印刷層をレジストとして金属蒸着層を部分的にエッチング除去することにより一層特殊な装飾的硬化を発揮するようになる。また、このような媒体は一定の条件下で連続的に大量に生産できるので複製版を準備したり複製工程を施す必要なく7色の角度変色性蒸着印刷物として直接製造でき各種用途に利用できる。

【0012】こうして製造した角度変色性蒸着印刷物面にヒートシール剤や粘着剤を塗布して転写媒体等に加工をすれば任意の箔押しパターンにより絵柄を形成できる他、ヒートシール剤塗布したものを同様に細断してリボン化した場合には、例えばサーマルヘッドによる転写で自由なパターンを形成できる。このような金属蒸着面は自然な回折色彩を持つが、ホログラムと同様な色彩効果があり装飾材料として優れるとともに、薄く壊れやすい特性のため、偽造防止材料としても有用である。また、この放射線硬化型樹脂にホログラムパターンや回折パターンを重畳して複製することにより、簡単なホログラム絵柄等を用いた場合にも、両者を組み合わせることにより変色効果の大きいパターンを形成できる。

【0013】以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。図1は、本発明の変色性蒸着印刷物とその使用状態を示す斜視図である。図1(A)は媒体の斜視図、図1(B)は媒体使用時の状態を示す図である。図1(A)のように本発明の変色性蒸着印刷物1は、基材11に剥離層12を介してまたは介さずに放射線硬化型樹脂の硬化した樹脂層13hを有し、さらに金属蒸着層14と印刷層15を設け、当該金属蒸着層14は印刷層15と同調した形状を有している。最後に最表面にはヒートシール剤または粘着剤16を設ける。粘着剤を塗布する場合はさらに保護剥離紙(不図示)を設けて実際の使用時には当該保護剥離紙を剥離して、図1(A)の状態から上下を反対にした状態で表示する物品等にそのまま貼着して使用する場合が多い。このように物品に貼着してラベル状態で使用する場合は基材11と硬化した樹脂層13hが強固に結合している方が望ましいので、剥離層12は用いないのが通常である。

【0014】図1(B)は、変色性蒸着印刷物1の他の使用方法を示す図である。この場合はヒートシール剤16を加熱して物品に貼着した後、基材11を剥離して使用する。脆弱な偽造防止媒体等に使用する場合はこの状

態の場合が多い。金属蒸着層14には、光回折効果を生じるようなストライプ状の微細凹凸形状が形成されており、凹凸面に入射した光は色光毎に分離して回折する。金属蒸着層が除去された部分は回折効果を生じないので、物品の表面状態を観察することができ、物品が印刷物等である場合はその図柄を視認することができる。サーマルヘッド用リボンとして使用する場合も同様に使用され、基材11側からサーマルヘッドで加熱してHS剤により紙面等に貼着して転写すると同時に基材11を剥離する。

【0015】図2、図3は、変色性蒸着印刷物の製造工程を示す断面図、図4は、変色性蒸着印刷物の他の形態の製造工程を示す断面図である。まず、図2(A)のように、耐熱性が高く比較的伸縮の少ない基材11上に剥離層12を介してまたは介さずに放射線硬化型樹脂組成物13を塗工する。剥離層は硬化した樹脂組成物が基材に対して易剥離性である場合、あるいは前記のように剥離を目的としない場合は設ける必要はない。剥離を容易とするためには2~3 $\mu\text{m}$ 以下の薄層に形成することが好ましい。放射線硬化型樹脂組成物13の塗布厚は、0.5~5.0 $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。剥離層12や樹脂組成物13の塗布はグラビアコート、ダイコート、ロールコート、バーコート等で行うことができる。続いて、図2(B)のように紫外線、電子線等の放射線5を該硬化型樹脂組成物13が完全には硬化しない程度に照射する。これにより樹脂層は半硬化した状態の樹脂層13sとなる。半硬化状態とするためには、通常の硬化条件の20~50%程度の照射量で十分である。

【0016】硬化状態は、赤外線吸収スペクトルによる分析で、照射前後の不飽和結合の減衰を見ることにより判断することができる。実験的には、完全に硬化した状態に比して架橋密度が不足した状態であって、不飽和結合比が未硬化状態の40%以上残存することが好結果を得ることが確認されている。不飽和結合比が40%以下の場合には硬化が進み過ぎて、次の熱過程での伸びが十分には生じないからである。また、全く放射線照射しない場合の加熱のみでは硬化に時間がかかり塗膜として安定しないからである。

【0017】次に、図2(C)のように硬化型樹脂層13上に金属蒸着層14を設ける。金属蒸着は、アルミニウム、クロム、ニッケルあるいは銀等の光輝性の単一成分の金属か青銅、真鍮、白銅等の合金もしくは酸化物、硫化物等の金属化合物を使用することもできる。合金は着色もしくは薄膜の反射率を調整する場合に用いる。金属化合物を使用する場合は、その選択により透明または半透明性の蒸着層にできる効果がある。金属蒸着層14の厚みは、光を反射できれば良く薄層であることが好ましいので100~2000 $\text{\AA}$ 程度とする。蒸着層を透明または半透明の反射蒸着層とする場合には、蒸着面からの反射光と蒸着層を透してその下面の印刷図柄等

の双方を合わせて視認することができ特殊な装飾効果を発揮することができる。

【0018】この状態で、基材およびその上に形成された半硬化状態の樹脂層をオープン等の加熱装置に導入して100 $^{\circ}\text{C}$ ~170 $^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは120 $^{\circ}\text{C}$ ~150 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で1分間程度加熱すると、放射線硬化型樹脂層は熱硬化もするので完全に硬化するが、その際、樹脂層と蒸着金属層に一定の方向性を有する筋状の微細凹凸形状が発生する。この現象の理由は詳細に解明されていないが、加熱負荷直後であって室温に戻る前であっても当該形状が発生していることから、加熱の際に樹脂層に伸びを生じ、その伸びが基材の伸び率よりは大きいため樹脂層に微細な凹凸形状が形成されると解される(図2(D))。

【0019】凹凸のピッチや形状、方向性等は基材の特性や剥離層の有無、樹脂組成物によっても変化する。また、基材の延伸特性や組成物の塗布条件によっても変化する。一定の形状とするためにはそれらの条件を管理する必要がある。一般に延伸して熱固定した基材は熱収縮が小さく、未延伸の場合または延伸しても熱固定しない基材では熱収縮が大きく生じる。延伸した場合も一軸延伸か二軸延伸かによって収縮の方向に違いが生じる。基材のこれらの伸びや収縮特性と半硬化した放射線硬化型樹脂組成物との伸び率との関係が凹凸形状に影響することになる。また、加熱時にシートに負荷される張力の問題もあるので一該にどの方向にどのように凹凸形状が生じると定めることはできない。しかし、同一のシートで無負荷の張力状態で熱処理した場合にも凹凸形状が発生するので加熱時の張力の影響のみではないと解される。以上のように種々の変化要因があるが、一定条件で製造された基材を使用して所定の塗布材料を同一条件で塗工して加工すれば、ほぼ一定の色変化を与える媒体が得られるので工業的に量産する上での問題はない。

【0020】微細凹凸形状は加熱を除去して室温に冷却しても樹脂層の凹凸形状はそのまま残るので、金属蒸着層の微細凹凸形状14pもそのまま凹凸形状を維持して縮緬状または筋状微細凹凸形状を発生して定着する。この蒸着媒体自体であっても十分な装飾効果を有するものであるが、本発明ではなお、一層の装飾効果を持たせるべく以下の加工を追加して施す。図2(E)のように、微細凹凸形状が形成された金属蒸着層上に、アルカリ処理に耐久性のある印刷インキを用いて印刷カラーインキまたは透明インキによる印刷層15を施す。印刷インキは通常転写した状態では直接視認できない側になるが透明インキであれば印刷物全体の透明性を高めることができ透明蒸着膜を使用した場合には有利である。次に、この印刷インキまたは透明インキ15をレジストとして金属蒸着層14をエッチングするためにアルカリ温湯液中にフィルム全体を通過させると印刷インキの無い部分の金属層は溶解して消失する。したがって金属蒸

着層は完全に印刷層と同調したパターンとなる。アルカリ溶液には、通常1～数%程度の濃度の荷性ソーダ溶液が使用される(図3(F))。

【0021】この状態で金属蒸着面にヒートシール剤や粘着剤16を施せば転写箔やラベルとして使用することができ、転写と同時にまたは転写後、任意の絵柄を箔押ししてパターンを形成することもできる。また、ヒートシール剤を塗布して数ミリから数センチ幅の長尺リボン状に細断すればサーマルヘッドによる熱転写リボンとして使用することができる(図3(G))。

【0022】図4は、微細凹凸形状と重畳してホログラムパターンや回折格子パターンを設ける場合の製造工程を示している。この場合は、基材11上に剥離層12を介してまたは介さずに放射線硬化型樹脂組成物13を塗工した後、予め別の工程で感光性樹脂にホログラム露光してエッチングによりパターン形成したホログラム版面にニッケルメッキを施してホログラムマイクロエンボスを移し取って作製したホログラム型版17を押しつけて(図4(B))、ホログラムパターンを写し取る。放射線硬化型樹脂は未硬化の状態でホログラム型の型押しがなされるので、ホログラム型を正しく写し取るためには組成物13の表面硬度がやわらかい状態である必要があり、硬化前の鉛筆硬度が6B～2Bで、硬化後にはF～2Hになることが望ましい。連続的な工程ではホログラム型版の型押しはロール状に形成された型版と押圧ロールとの間で行われることになる。

【0023】ホログラム型を複製した後、紫外線、電子線等の放射線5を該硬化型樹脂組成物13が完全に硬化しない程度に照射する。これにより樹脂層は半硬化した樹脂層13sとなる(図4(C))。次に、樹脂層13s上に金属蒸着を行う。金属蒸着は、図2の場合と同様に行う(図4(D))。この状態で、基材およびその上に形成された半硬化状態の樹脂層をオープン等の加熱装置に導入して100℃～170℃、好ましくは120℃～150℃程度の温度で1分間程度加熱することにより、金属蒸着層14と硬化した樹脂層13面には型押しによるホログラムパターン17pと微細凹凸形状14pが複合して出現する(図4(E))。その後の工程は、図2または図3の場合と同様である。ホログラムパターンは回折格子パターンであっても同様であり、この場合は研削等により形成した回折格子型版を使用する。

【0024】図5は、剥離層を設けない場合の微細凹凸形状の表面状態を示す図である。印刷工程前の金属蒸着層表面の状態を示している。図5(A)はその平面図、図5(B)は図5(A)のXY両端間におけるAFM(デジタルインストゥルメント株式会社製「ナノスコープ3」)で測定した表面の凹凸チャートを示している。図5(A)において、XY間は50μmである。図5(B)は当該XY間の表面状態凹凸を示すチャートで、微細凹凸形状の凹凸間平均ピッチは、1.953μm、\*1と\*2間の高低差は、157.13nmと測定されている。凹凸形状は機械的研削またはフォトエッチング技術等により作った回折格子パターンよりはランダム性が大きい、光学的に撮影して作ったホログラムパターンとは同程度の縞模様を形成しているように見られる。ただし、深さ方向のランダム性は大きくなる(深さの制御は効かない)傾向になる。

【0025】図6は、剥離層を設けた場合の表面状態を示す図である。図6(A)はその平面図、図6(B)は図6(A)のPQ両端間における同一測定器によるチャートを示す。図6(A)において、PQ間は58μmである。図6(B)は当該PQ間の表面状態凹凸を示すチャートで、微細凹凸形状の凹凸間平均ピッチは、1.367μm、\*3と\*4間の高低差は、43.253nmと測定される。上記は、基材の厚み、剥離層以外の条件は同一であり、剥離層がある場合は、凹凸ピッチ、深さも縮小する傾向が認められる。凹凸のピッチ間隔は比較的均一であるが、深さの制御が困難と見られるのは図5と同様である。なお、上記チャートは、後述の実施例1と実施例2のものであるが、基材シートには厚み、50μm(図5)と25μm(図6)のポリエステルシートを使用し、ウェブ状原反の流れ方向はチャートの走査方向に平行にされている。

【0026】このような微細凹凸形状は通常の回折格子とほぼ同一の条件で角度色変化効果を生じる。図5において、平均凹凸ピッチ間隔を格子定数d( $d=1.953\mu\text{m}$ )として計算すると、波長 $\lambda$ 、入射角 $\theta$ 、回折角 $\phi$ との関係において回折光の明部が生ずる角度では以下の(1)の関係式が成立する。

$$d(\sin\theta - \sin\phi) = m\lambda \quad (1)$$

$$m=1, \lambda=550\times 10^{-9}\text{m}(\text{緑色光}), d=1.953\times 10^{-6}\text{m}$$

入射角 $\theta=45^\circ$ で白色光を照射した場合、 $\sin\phi=0.451$ となり、回折角 $\phi=25.2$ 度となる。同様に $\lambda=650\times 10^{-9}\text{m}$ (赤色光)では、 $\phi=22.0$ 度、 $\lambda=450\times 10^{-9}\text{m}$ (青色光)では、 $\phi=28.5$ 度となる。

【0027】このようにして形成した蒸着媒体は、物品の表示ラベルとして基材11を剥離しないでそのまま使用することができ、また転写箔として基材を剥離して例えば塩化ビニールカード基材に任意の絵柄で転写することができ、カード上にホログラムやパール印刷と同様の効果を持つ角度依存変色性絵柄を形成できる。また、ホットスタンプ用の転写箔として使用すれば、スタンプに任意の形状を設けて箔押しと同時に凹凸形状またはホログラム形状の一部を押圧して色変化部分を消失した状態とすることができる。さらにまた、剥離層12およびヒートシール剤16にガラス転移点の低い樹脂を使用し、前記のように細幅に裁断してリボン加工することにより、箔押しよりは熱条件が低いサーマルヘッドを使用す



る熱転写プリンター用リボンとして使用することができる。

#### 【0028】＜材質に関する実施例＞

##### ①基材シート

耐熱性が高く比較的伸縮の少ない硬質の基材シートが好ましい。例えば、延伸したまたは未延伸のポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、エチレン/4フッ化エチレン共重合体等のポリフッ化エチレン系樹脂、ナイロン6、ナイロン6, 6等のポリアミド、ポリエチレンナフタレート（PNT）、ポリイミド、ポリサルホン、ポリカーボネート、トリアセテート、ポリビニルアルコール等のシートやフィルムである。これらのシートまたはフィルムは単層であっても複層であってもよく、基材厚みとしては、10～100μm程度が好ましい。リボン化してサーマルヘッドによる熱転写を行う場合は、極力薄厚のものが好ましく、10～25μm程度のものを推奨できる。

##### 【0029】②剥離層樹脂

剥離層用塗工樹脂としては、上記基材シートに対して製造工程では接着状態を維持し使用時には易剥離性となる材料を選択して使用することができる。例えば、基材がPET樹脂であれば、メチルメタアクリレート系のアクリル樹脂をトルエン溶剤に溶解して使用することができる。

##### 【0030】③放射線硬化型樹脂組成物

本発明に使用する放射線硬化型樹脂組成物は、ラジカル重合性を有し、常圧、20°C～100°Cの温度で液状の不飽和エチレン系モノマー10～100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、不飽和エチレン系オリゴマーを100重量部配合してなることを特徴とする。本発明の放射線硬化型樹脂組成物に用いる不飽和エチレン系モノマーは、常圧、20°C～100°Cの温度で液体の、ラジカル重合性を持つもので、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-ヒドロキプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロキシフルフリルメタアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレートなどの各種アクリレートが例示できる。また、各種ウレタンアクリレート、エポシアクリレート、アクリルアミドであってもよい。なお、オリゴマーにはこれらの低重合度のものを使用することができる。

【0031】上記不飽和エチレン系モノマーは、常温、常圧での感光性樹脂の取扱いに際してモノマー状態を保

持する必要があるため、常圧、20°C～100°Cの温度で液状であることを必要とする。本発明に使用する放射線硬化型樹脂組成物は、ホログラム露光するものではないのでホログラム撮影のために使用する高感度のホログラム記録材料である必要はない。すなわち高感度のホログラム記録材料では、10～100mJ/cm<sup>2</sup>の露光で記録可能のものも一般的に使用されていて、もちろんそのような感光材料でも使用可能であるが、本発明の目的には極端に長時間の露光を要するもの以外、低感度のものでも十分である。

【0032】次に、光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1, 3-ジ（ $\alpha$ -ブチルジオキシカルボニルベンゼン）、3, 3', 4, 4'-テトラキス（ $\alpha$ -ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのパーオキシ酸エステル、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリールグリシンなどが例示できる。また、増感剤としては、種々の可視光増感剤、例えば、ミヒラーズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアニン、フタロシアニン、ポルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーン、などを例示できる。

【0033】上記光ラジカル重合開始剤と増感剤は、不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、0.05～10重量部の割合で用いる場合が一般的には最も効果的である。配合量が0.05重量部未満では、吸光量が少なく効果がなく、10重量部を超えると、光の吸収が過剰となり、硬化のための紫外光が照射されても開始剤が周辺の高架橋された分子中に固定されて、ラジカルを移動できなくなる問題が生じるからである。しかし、本発明の変色性蒸着印刷物の製造では、放射線による硬化時には完全な硬化状態とする必要はなく、熱をかけると動く程度とすることが必要なため、寧ろ不完全な条件とする必要がある。

##### 【0034】④ヒートシール剤

ホットメルト型、熱可塑性型の各種の材料を使用することができる。エポキシ樹脂系、酢酸ビニール系、ウレタン系、塩ビ酢ビ系樹脂等のものが一般に使用されている。

##### ⑤粘着剤

ブチルゴム系、天然ゴム系、シリコン系、SBR系、ポリイソブチレン系の接着成分に粘着付与剤や可塑剤等を加えた溶剤型やエマルジョン型等各種の粘着剤を使用することができる。

## 【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例につき、図1～図4を参照して説明する。

(実施例1) 厚み50 $\mu$ mで、ウェブ状の2軸延伸ポリ\*

(組成)

不飽和エチレン系モノマー  
不飽和エチレン系オリゴマー  
増感剤  
メチルエチルケトン

\*エチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー50T60」)に、剥離層を設けずに、下記組成の紫外線硬化型樹脂組成物を厚み2 $\mu$ m塗布した。

20重量部

80重量部

0.3重量部

30重量部

この組成物の塗工時の粘度はザーンカップ#3で測定して25°Cで、2.7秒であった。塗布後、メタルハライドランプによる紫外線を500mJ/cm<sup>2</sup>照射して組成物を半硬化状態にした。半硬化状態の架橋度をFT-IR赤外分光光度計で測定したところ組成物の二重結合の55%が未架橋状態であることが明らかになった。

【0036】半硬化した樹脂層13s上にアルミ蒸着層400Åを形成する(図2(C))とともに、100°Cの乾燥ゾーンに20秒以上流れるように制御したところ、樹脂層およびアルミ蒸着層には、図5(A)のようにウェブの流れにほぼ直交した筋状微細凹凸形状が発生した。この凹凸形状の平均ピッチは、1.953 $\mu$ m、平均凹凸深さは、0.26 $\mu$ mであった。この金属蒸着面は自然に角度に依存して変色する7色回折色彩を持つようになった。微細凹凸形状が形成された金属蒸着層上に、耐アルカリ性グラビアインキ(大日精化工業株式会社製「VM-PEAL」)を用いてグラビア絵柄パターンを印刷した(図2(E))。次にこの印刷インキ15をレジストとして1%のNaOH(苛性ソーダ)溶液中にフィルム全体を通過させると印刷インキの無い部分の金属層は溶解して消失した(図3(F))。

【0037】その後、アルミ蒸着層上にSBR系粘着剤を厚み25 $\mu$ mに塗工し(図3(G))、蒸着印刷物を完成した。このようにして作製した蒸着印刷物はラベルとして使用して十分な色変化効果を発揮することができた。

【0038】(実施例2) 厚み25 $\mu$ mで、ウェブ状の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー25T60」)に剥離層として、メチルメタアクリレート系アクリル樹脂をトルエンに希釈して厚み1 $\mu$ mに塗工した。その上に実施例1と同一の紫外線硬化型樹脂組成物を厚み2 $\mu$ mに塗工した。なお、塗工時の組成物の粘度も実施例1の場合と同一であった。塗布後、メタルハライドランプによる紫外線を500mJ/cm<sup>2</sup>照射して組成物を半硬化状態にした。半硬化状態の架橋度をFT-IR赤外分光光度計で測定したところ組成物の二重結合の52%が未架橋状態であることが明らかになった。

【0039】半硬化した樹脂層13s上に、硫化亜鉛によるほぼ透明な金属蒸着層14を厚み400Åを形成した(図2(C))。その後、100°Cの乾燥ゾーンに

20 20秒以上流れるように制御したところ樹脂層および透明蒸着層には、図5(A)のようにウェブの流れにほぼ直交した筋状微細凹凸形状が発生した。この凹凸形状の平均ピッチは、1.367 $\mu$ m、平均凹凸深さは、0.31 $\mu$ mであった。微細凹凸形状が形成された金属蒸着層上に、耐アルカリ性グラビア透明インキ(大日精化工業株式会社製「VM-PEAL」)を用いてグラビア絵柄パターンを印刷し(図2(E))、実施例1と同様にアルカリ処理を行った(図3(F))。その後、透明反射蒸着層上に塩酢ビ系ヒートシール剤を厚み4.0 $\mu$ mに塗工し(図3(G))、蒸着印刷物を完成した。このようにして作製した蒸着印刷物は転写箔として使用して塩化ビニールカード基材に任意の絵柄で転写し基材を剥離したところ、カード上にホログラムやパール印刷と同様の効果を持つ角度依存色柄を作製できた。また、蒸着層が透明反射蒸着層となったため、蒸着層を透してカード上の絵柄も観察することができ優れた装飾効果を発揮した。

30 【0040】(実施例3) 厚み16 $\mu$ mでウェブ状の2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製「ルミラー16S28」)に剥離層として、メチルメタアクリレート系アクリル樹脂をトルエンに希釈して塗工した。その上に実施例1と同一の紫外線硬化型樹脂組成物を厚み2 $\mu$ mに塗工した。なお、塗工時の組成物の粘度も実施例1の場合と同一であった。塗布後、UVメタルハライドランプによる紫外線を500mJ/cm<sup>2</sup>照射して組成物を半硬化状態にした。半硬化状態の架橋度をFT-IR赤外分光光度計で測定したところ組成物の二重結合の50%が未架橋状態であることが明らかになった。つづいて、別の工程でレジスト樹脂にホログラム露光を行いエッチングによりパターン形成したホログラム型版をニッケルメッキしてメッキ面にホログラムマイクロエンボスを移し取って作製したホログラム型版17を押しつけてホログラムを複製した後(図4(B))、塗工樹脂に対して、UVメタルハライドランプによる紫外線を500mJ/cm<sup>2</sup>照射して半硬化状態にした。半硬化状態の架橋度をFT-IR赤外分光光度計で測定したところ組成物の二重結合の50%が未架橋状態であることが明らかになった。

【0041】半硬化した樹脂層13s上に、アルミ蒸着層14を厚み400Åに形成した(図4(D))。その

後、100°Cの乾燥ゾーンに20秒以上流れるように制御したところ、樹脂層およびアルミ蒸着層には、ウェブの流れにほぼ直交した筋状微細凹凸形状が発生した（図4（E））。この凹凸形状の平均ピッチは、1.654 $\mu$ m、平均凹凸深さは、0.29 $\mu$ mであった。微細凹凸形状が形成された金属蒸着層上に、耐アルカリ性グラビアインキ（大日精化工業株式会社製「VM-PEAL」）を用いてグラビア絵柄パターンを印刷し実施例1と同様にしてアルカリ処理を行った。その後、アルミ蒸着層上に塩酢ビ系HS剤を厚み4.0 $\mu$ mに塗工し、蒸着印刷物を完成した。

【0042】この蒸着印刷物は自然に角度に依存して変色する7色回折色彩を持つとともに、ホログラムパターンと重畳した部分には複雑な色変化パターンが形成された。このようにして作製した蒸着印刷物を転写箔として利用して塩化ビニルカード基材に任意の絵柄で転写し基材を剥離したところ、カード上にホログラムやパール印刷と同様の効果を持つ角度依存色柄を作製できた。また、10mm幅の細幅に切断して熱転写用リボンとして使用したところ角度依存色柄をサーマルヘッドで転写することができた。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明の変色性蒸着印刷物は、放射線硬化型樹脂組成物を半硬化状態で加熱した際に表面に回折格子状の微細凹凸形状が発生するのを利用して当該形状を金属蒸着層に定着させることで視角度の変化により色変化を生じる変色性蒸着印刷物とすることができた。このような蒸着印刷物は各種装饰材料や偽造防止媒体として使用することができる。かかる媒体の製造の従来方法は回折格子パターンやホログラムパター

\*ンの形成と複製工程を経て得られるため、製造コストの高いものとなっていた。本発明の変色性蒸着印刷物の製造方法では従来手法と全く異なる方法で同様の効果を発揮する変色性蒸着印刷物を大量かつ低コストで製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の変色性蒸着印刷物とその使用状態を示す斜視図である。

【図2】 本発明の変色性蒸着印刷物の製造工程を示す断面図である。

【図3】 本発明の変色性蒸着印刷物の製造工程を示す断面図である。

【図4】 本発明の変色性蒸着印刷物の他の形態の製造工程を示す断面図である。

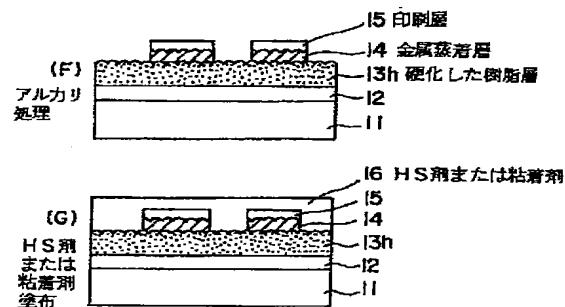
【図5】 剥離層を設けない場合の表面状態を示す図である。

【図6】 剥離層を設けた場合の表面状態を示す図である。

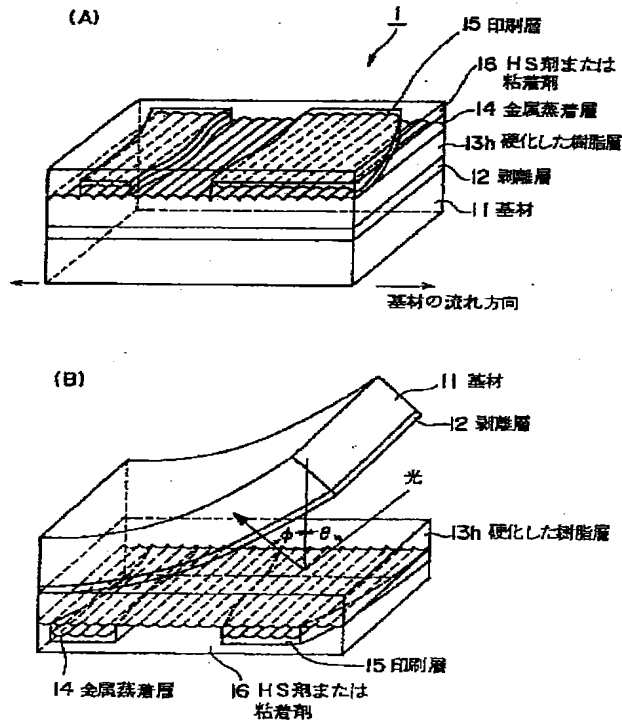
【符号の説明】

- |     |               |
|-----|---------------|
| 1   | 変色性蒸着印刷物      |
| 11  | 基材            |
| 12  | 剥離層           |
| 13  | 放射線硬化型樹脂      |
| 13s | 半硬化した樹脂層      |
| 13h | 硬化した樹脂層       |
| 14  | 金属蒸着層         |
| 14p | 微細凹凸形状        |
| 15  | 印刷層           |
| 16  | ヒートシール剤または粘着剤 |
| 17  | ホログラム型版       |

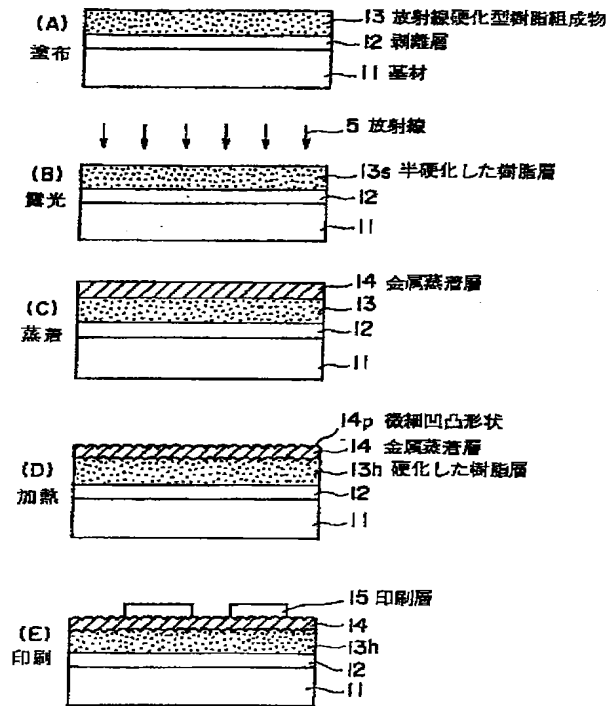
【図3】



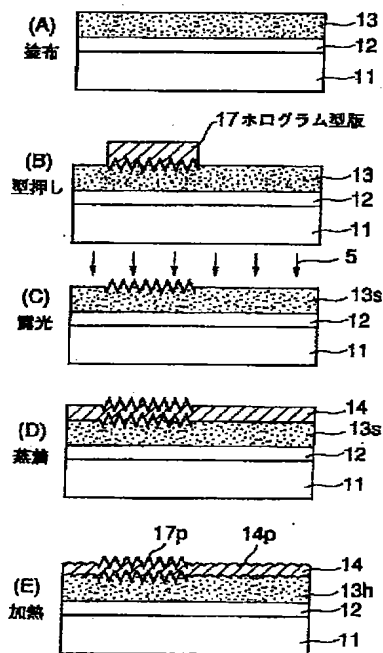
【図1】



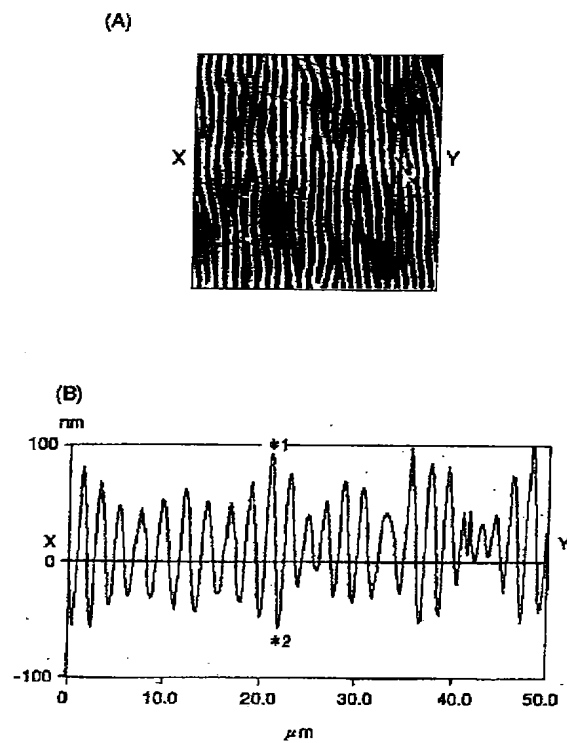
【図2】



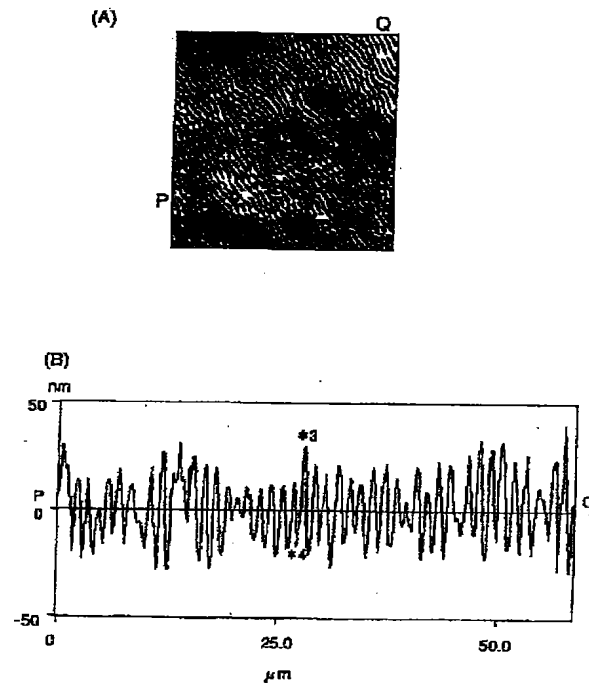
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C005 HA01 HA19 JB08 JB09 LA19  
 LA20 LA30  
 2H113 AA04 BA21 BA28 BB32 CA37  
 CA39 DA04 DA47 EA02 EA09  
 FA05 FA09 FA29 FA42  
 2K008 AA00 AA13 BB00 DD14 EE04  
 FF14 GG05